Über das Zweistoffsystem Chrom-Kohlenstoff

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Roman Kraiczek
aus Beuthen O./S.

1930

Leopold Voss in Leipzig

Referent: Prof. Dr. phil. F. SAUERWALD
Korreferent: Prof. Dr. phil., Dr. ing. h. c. o. RUFF

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1929

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 185, Heft 1 u. 2

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 359

Die Literaturangaben über das Chrom–Kohlenstoffsystem, insbesondere nach den Arbeiten von Moissan[1]), Ruff und Foehr[2]) und Westgren und Phragmén[3]) sind noch recht widersprechend. Daten über die Gleichgewichtsverhältnisse im Chrom–Kohlenstoffsystem sind nur ungefähr angenommen worden, da für deren exakte Feststellung die hierzu unbedingt erforderliche thermische Analyse fehlte.

Die Frage des binären Systems Chrom–Kohlenstoff interessiert besonders deswegen, weil ihre Klärung Voraussetzung für unsere Untersuchungen[4]) über das Dreistoffsystem Eisen–Chrom–Kohlenstoff ist.

A. Versuchsausführung.

1. Herstellung der Chrom–Kohlenstoffschmelzen.

Die Ausgangsmaterialien für die Chrom–Kohlenstofflegierung waren aluminothermisch hergestelltes Chrom (98,4% Chrom, der Rest verteilt sich hauptsächlich auf Fe, Al und Si), Elektrolytchrom und Achesongraphit. Das Gewicht der Schmelzen betrug jedesmal 30 g.

Sollten Legierungen von ganz bestimmter Zusammensetzung erschmolzen werden, so wurde derart verfahren, daß zunächst eine an

---

[1]) Moissan, Compt. rend. **116** (1893), 350 bis **119** (1894), 187.

[2]) Ruff u. Foehr, Z. anorg. u. allg. Chem. **104** (1918), 27.

[3]) Westgren u. Phragmén, Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens **2**, Nr. 5.

[4]) Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 316.

Kohlenstoff gesättigte Schmelze im Kohletiegel im Tammannofen hergestellt, ihr Kohlenstoffgehalt bestimmt und dann entsprechend der gewünschten Zusammensetzung für das endgültige Schmelzen im Vakuumofen (Kohlespiralvakuumofen) gattiert wurde. Hierbei stellte es sich heraus, daß die Verunreinigungen durch das zweimalige Umschmelzen bedeutend geringer werden, als bei den Schmelzen, die nur einmal im Vakuumofen erschmolzen wurden. Das Material hatte gleichsam auf diese Art und Weise einen Raffinationsprozeß durchgemacht.

Nach Zustellung des Ofens wurde zunächst das Vorvakuum und nach Erreichen des Vorvakuums die Hochvakuumpumpe in Betrieb gesetzt, die in etwa 40 Minuten ein Vakuum von 0,01 mm Hg und weniger im Ofen erzeugte. Die Schmelztemperatur wurde je nachdem in $^3/_4$—1 Stunde erreicht und 10 Minuten lang gehalten, worauf die Stromzufuhr gedrosselt wurde, um keine schroffe Abkühlung zu erhalten und das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen. Nach etwa 1 Stunde war wieder dunkle Rotglut erreicht.

Was die Tiegel anbetrifft, so war zwischen Tonerde und Magnesiatiegel zu entscheiden. Ruff arbeitete mit MgO-Tiegeln, ebenso Westgren. Zunächst wurde ein Versuch mit Al_2O_3-Tiegeln gemacht. Da aber die in den Al_2O_3-Tiegeln erschmolzenen Chromlegierungen zu viel an Verunreinigungen enthielten (bis zu 5%), was seinen Grund darin hat, daß die flüssige Schmelze außer den im Thermitchrom enthaltenen Verunreinigungen noch solche aus der Tiegelwand aufnimmt, wurde auch ein Schmelzversuch in MgO-Tiegeln unternommen. Die chemische Analyse der in diesen Tiegeln hergestellten Chromlegierungen zeigte nun bei weitem nicht die Menge an Verunreinigungen, wie sie bei den in Al_2O_3-Tiegeln erschmolzenen Legierungen festgestellt worden war. Eine Entscheidung über die Wahl des Tiegelmateriales ist nun damit gegeben und so wurden denn für sämtliche Versuche der vorliegenden Arbeit MgO-Tiegel als Schmelzgefäße benutzt.

2. Chemische Analyse der Chrom–Kohlenstoffschmelzen.

a) Chrombestimmungen.

Die meisten Schmelzen waren nach dem Zerschlagen des Tiegels außen frei von Verunreinigungen, so daß ein Befreien der Schmelze mit Schmirgelpapier von dem anhaftenden Tiegelmaterial nicht mehr nötig war, sie zeigten

silberglänzendes Aussehen und waren auch zum Teil an der Oberfläche mit goldgelben Nadeln durchsetzt. Der Bruch des zerschlagenen Regulus war je nach der Kohlenstoffkonzentration dicht, grobkristallin und körnig. Ungefähr $^1/_5$ des Regulus wurde zur Analyse und metallographischen Untersuchung benutzt, der Rest für die thermische Analyse. Der für die chemische Analyse bestimmte Teil des Regulus wurde im Diamantmörser bis auf eine Korngröße von 0,05—0,08 mm zerkleinert. Diese Zerkleinerung war wegen der Chrom- und Kohlenstoffbestimmung unerläßlich.

Zur Chrombestimmung wurde das Material (0,2 g) im Eisentiegel mit Natriumperoxyd gut vermischt und über einem Gasbrenner bei einer Temperatur von etwa 650° $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, wobei der Eisentiegel mit einem Deckel bedeckt war. Um ein leichtes Herauslösen der so erhaltenen Schmelze aus dem Tiegel zu bekommen, wurde der Tiegel in kaltem Wasser abgeschreckt, die Schmelze darauf in heißem Wasser aufgelöst und der Eisentiegel entfernt. Die Lösung wurde nun zum Sieden erhitzt und vorsichtig tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, wobei das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt war, um ein Verspritzen der Lösung zu vermeiden. Die konzentrierte Schwefelsäure wurde so lange zugegeben, bis die Lösung klar war. Hierauf wurde filtriert, auf 500 cm^3 aufgefüllt und der Chromgehalt der Lösung durch Reduktion der Chromsäure mittels einer bestimmten Menge $FeSO_4$ und Titration des überschüssigen $FeSO_4$ mittels $KMnO_4$ ermittelt. Das Ende der Titration zeigt sich bei diesen hohen Chromgehalten durch Entfärben der stark grünen Chromilösung an.

b) Kohlenstoffbestimmung.

Die Kohlenstoffbestimmungen bei hohen Chromgehalten sind nicht ganz leicht, darum wurde nach einem bereits in einer früheren Arbeit erprobten Verfahren dem Material feinverteiltes Kupfer zugegeben, das nach der Oxydation zu CuO als Sauerstoffüberträger dienen sollte. Die ersten Versuche mit solchen Kupfer, das auf mechanischem Wege hergestellt wird, lieferten jedoch nicht übereinstimmende Werte, weswegen das Kupfer auf seinen Reinheitsgrad hin untersucht wurde. Hierbei stellte es sich heraus, daß dieses Kupfer bis 0,5% C, das bei der Herstellung des Kupfers in Form von Öl hineinkam, enthielt. Um dieses Öl zu entfernen, wurde das Kupfer mit Äther ausgewaschen und dann der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Durch den Äther wurde zwar ein großer Teil des Öles entfernt, doch ging bei dieser Operation ein großer Teil des Kupfers verloren, und das Öl konnte nicht vollständig aus dem Kupfer entfernt werden. Es mußte also nun dem Material Kupfer zugegeben werden, das nicht auf diesem Wege hergestellt wird und völlig kohlenstoffrei ist, und das ist der Fall bei Kupfer, welches aus Kupferoxydul mittels Wasserstoff reduziert wird. Dieses Kupfer erwies sich als vollkommen kohlenstofffrei. Die Einwaage für die Kohlenstoffbestimmungen bei den einzelnen Chromlegierungen betrug 0,1—0,3 g. Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde mit Paladiumchlorürlösung und durch nochmalige Verbrennung nachgeprüft. 25—30 Minuten bei 1150—1200° genügen zur vollständigen Verbrennung.

3. Die metallographische Untersuchung der Chrom–Kohlenstoffschmelzen.

a) Thermische Analyse.

Teilweise wegen der hohen Temperaturen, teils um die Reversibilität der Gleichgewichte sicherzustellen, wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven aufgenommen.

War der Kohlenstoffgehalt und Chromgehalt der einzelnen Schmelzen ermittelt, so wurde der für die thermische Analyse bestimmte Teil des Regulus grob zerschlagen, das Schutzröhrchen in den Tiegel getan, nachdem vorher auch der Boden des Tiegels mit dem Material bedeckt war und das gesamte Material um das Schutzröhrchen herum in den Tiegel geschüttet. Hierauf wurde der Tiegel in den Tammannofen gestellt, der Ofen angeheizt, wobei die Stromstärke konstant gehalten werden mußte. War die Legierung flüssig, so wurde der Strom abgeschaltet und die Abkühlungskurve aufgenommen.

Als Schmelzgefäße für die thermische Analyse wurden Tiegel aus S. K. D.-Masse nach Art der Tammanntiegel und Schutzröhrchen aus Pythagorasmasse verwendet. Im Verlauf der Versuche zeigte es sich, daß die Tiegel gegen die Chromschmelzen widerstandsfähiger waren, als die Schutzröhrchen, die nicht etwa erweichten oder verbogen wurden, wohl aber bei längerer Einwirkungsdauer der flüssigen Schmelze sehr stark angegriffen und schließlich an dem in der flüssigen Schmelze befindlichen Ende vollständig zerstört wurden.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelementes aus Platin–Platin–Rhodium und eines Millivoltmeters gemessen. Da die üblichen Millivoltmeter auf ihrer Temperaturskala nur Temperaturen bis zu 1600° C anzeigen, die Millivoltskala aber bis zu höheren Temperaturen hinaufreicht, wurde die Temperatur nicht in Celsiusgraden, sondern in Millivolt abgelesen und um die Millivoltskala noch zu erweitern, folgender Kunstgriff angewendet: Das Thermoelement wurde zunächst bei der Zeigerstellung Null mit Kupfer und Antimon, zum Teil mit Nickel wie üblich geeicht und die Temperatur, wie schon oben erwähnt, in Millivolt abgelesen. Alsdann wurde das Thermoelement in siedendes Wasser gesteckt, die Millivolt abgelesen, und, während das Thermoelement noch in dem siedenden Wasser steckte, der Zeiger auf Null gebracht. Auf diese Weise wurde die Millivoltskala um den bei siedendem Wasser abgelesenen Betrag er-

weitert. Hierauf wurde das Thermoelement mit diesem veränderten Nullpunkt nochmals mit Kupfer und Antimon geeicht und die um den bei siedendem Wasser abgelesenen Betrag vergrößerten Haltepunkte mit den entsprechenden bei unverändertem Nullpunkt verglichen, wobei es sich zeigte, daß sie genau übereinstimmten und die eben beschriebene, zur Erweiterung der Millivoltskala angewandte Methode zurecht bestand. Wichtig ist hierbei, zu bemerken, daß Temperaturmessungen mit dem Platin-Platin-Rhodiumelement bis 1600° bekannte Werte geben, daß aber über 1600° die Messungen insofern an absoluter Bedeutung verlieren, als in diesem Gebiete der Zusammenhang zwischen Temperatur und Thermokraft nur unsicher bekannt ist. Dies dürfte wohl aber nicht allzu sehr ins Gewicht fallen, da für den Typ des Diagrammes in diesem Bereich relative Angaben genügen.

Wichtig für die Durchführung der thermischen Analyse war auch die Kenntnis von dem Kohlenstoffabbrand nach Aufnahme einer Erhitzungs- und Abkühlungskurve. Aus diesem Gesichtspunkt heraus wurde bei den ersten Versuchen nach Aufnahme der thermischen Kurven der Kohlenstoffgehalt nochmals bestimmt und dabei festgestellt, daß der Abbrand an Kohlenstoff sehr gering war (1,1—2,5% vom gesamten Kohlenstoffgehalt).

b) Schliff- und Ätzversuche.

Soweit es möglich war, wurden von den einzelnen Legierungen Längs- und Querschliffe angefertigt. Bei Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 8% waren Schliffe ziemlich leicht herzustellen. Schwieriger war dies bei Schmelzen mit einem höheren Kohlenstoffgehalt infolge der außerordentlichen Sprödigkeit des Materials. Erst ein stundenlanges Behandeln auf der Polierscheibe lieferte einigermaßen brauchbare Schliffe. Es ist für die mikroskopische Beobachtung grundsätzlich wichtig, daß die Schliffe nur wenig Poren, durch Herausspringen spröden Materials veranlaßt, aufweisen. Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 6% wurden mit 15%iger HCl geätzt, solche mit einem Kohlenstoffgehalt bis zu 8,5% mit 15%iger heißer HCl. Alle Legierungen mit über 8,5% C wurden mit einer 10%igen Ammonchloridlösung anodisch geätzt. Diese Ätzung erwies sich als die günstigste und geeignetste, nachdem vorher schon Ätzversuche mit dem Murakami'schen Reagens,

mit Chlorwasserstoffsäure, mit Kalilauge und Ammonpersulfat mit und ohne Zuhilfenahme des elektrischen Stromes unternommen worden waren.

c) Glühversuche.

Im Verlauf der Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, verschiedene Legierungen auszuglühen, um das Gleichgewicht sich einstellen zu lassen. Zunächst wurde ein Glühversuch in einem Platinofen durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Probe in ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Quarzrohr getan, das mit einem wassergekühlten Schliff versehen und vor dem Versuch evakuiert wurde. Bei den Glühversuchen mußte wegen der Gefahr des Kohlenstoffabbrandes auf ein besonders gutes Vakuum Wert gelegt werden. Da die Glühtemperatur von 1200° sich als unzureichend erwies, andererseits aber mit dem Platinofen höhere Temperaturen nicht erreicht werden können, mußten die Glühversuche im Vakuumofen durchgeführt werden. Die Glühtemperatur betrug in den meisten Fällen 1500°, die Glühdauer 3—8 Stunden. Für die Glühbehandlung dienten bei den meisten Legierungen die für die Schliffe verwendeten Proben, nur bei einigen Schmelzen wurde der ganze Regulus noch vor Aufnahme der thermischen Kurven zur Glühung benutzt. Wie die Kohlenstoffbestimmung einiger Schmelzen nach dem Ausglühen zeigte, ist in den einzelnen Proben ein Abbrand an Kohlenstoff durch das Glühen nicht eingetreten. Für die Gefügebeobachtung nach dem Glühen wurden neue Schlifflächen hergestellt.

d) Dichtemessungen.

Außer der mikroskopischen und thermischen Methode zur Klärung der Konstitutionsfragen in dem binären System Chrom–Kohlenstoff wurde auch die der Messung der Dichte (spez. Volumen) herangezogen. Zu diesem Zwecke wurden Dichtemessungen an sämtlichen Legierungen vorgenommen. Bei Legierungen mit über 8,5% Kohlenstoff wurden die Dichtemessungen nur mit ausgeglühten Proben durchgeführt. Schwierig gestalteten sich die Dichtemessungen bei den Legierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 8,5—10%, weil die Proben sehr porös und die Luft aus diesen Proben sehr schwer zu entfernen war. Die Dichtemessungen erfolgten nach der Auftriebsmethode.

B. Mitteilung der Versuchsergebnisse.

Die Analysenergebnisse der Chrom–Kohlenstofflegierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Spalte a und b sind die Chrom-

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	a	b	c	d	e	f		g		h				
	Gewichtsproz.		Summe von $a+b$	Gewichtsprozent mit Berücksichtigung d. Verunrein.		Atom-% ohne Berücksichtigung d. Verunrein.		Atom-% mit Berücksichtigung d. Verunrein.		Thermische Effekte auf der Erhitzungskurve			Abkühlungskurve	
	Cr	C	%	Cr	C	Cr	C	Cr	C	° C			° C	
1	98,28	1,32	99,60	98,67	1,33	94,51	5,49	94,48	5,52	1476	1555	—	—	—
2	96,55	2,23	98,78	97,74	2,26	90,89	9,11	90,22	9,78	1472	1538	—	1470	1534
3	96,12	3,14	99,26	96,84	3,16	87,59	12,41	87,60	12,40	1478	1508	—	1475	1508
4	95,44	3,99	99,43	95,89	4,11	84,65	15,35	84,34	15,66	1474	1490	—	—	—
5	94,71	4,47	99,18	95,50	4,50	83,03	16,97	83,04	16,96	1475	—	—	—	—
6	92,70	6,51	99,21	93,44	6,56	76,68	23,32	76,67	23,33	1480	1572	—	1470	1565
7	91,69	6,56	98,25	93,32	6,68	76,35	23,65	76,33	23,67	—	—	—	—	—
8	92,26	6,79	99,05	93,15	6,85	75,81	24,19	75,61	24,39	—	1585	—	—	—
9	90,60	7,56	98,16	92,30	7,70	73,43	26,57	73,46	26,54	1478	1606	—	—	—
10	91,42	7,58	98,80	92,33	7,67	73,55	26,45	73,53	26,47	—	1610	—	—	1607
11	91,62	7,81	99,43	92,14	7,86	73,03	26,97	73,19	26,81	—	—	—	—	—
12	90,90	8,09	98,09	91,83	8,17	72,17	27,83	72,17	27,83	—	1625	—	—	1625
13	90,85	8,32	99,17	91,60	8,40	71,59	28,41	71,56	28,44	—	1630	—	—	—
14	90,54	8,58	99,12	91,54	8,66	70,89	29,11	70,93	29,07	1636	1665	—	—	—
15	89,69	8,91	98,60	90,96	9,04	69,90	30,10	70,39	29,61	1703	1663	—	—	—
16	90,87	8,92	99,79	91,06	8,94	70,18	29,82	70,16	29,84	1635	1666	1462	—	—
17	89,86	9,20	99,06	90,71	9,29	69,26	30,74	69,25	30,75	1635	1660	—	1660	—
18	89,90	9,23	99,13	90,69	9,31	69,25	30,75	69,21	30,79	—	1665	—	—	—
19	90,59	9,38	99,97	90,61	9,39	69,00	31,00	69,02	30,98	1720	1664	1640	—	—
20	90,57	9,38	99,95	90,61	9,39	69,02	30,98	69,00	31,00	1636	1663	1460	—	—[1]
21	89,60	9,43	99,03	90,48	9,52	68,65	31,35	68,67	31,33	1640	1666	—	—	—
22	89,56	9,47	99,04	90,44	9,56	68,58	31,42	68,58	31,42	1645	1665	1462	—	—
23	89,90	9,58	99,48	90,39	9,63	68,41	31,59	68,52	31,48	—	1670	1463	—	—[1]
24	89,32	9,68	99,00	90,22	9,78	68,00	32,00	68,05	31,95	—	1665	—	—	—
25	89,69	9,74	99,43	90,21	9,79	68,00	32,00	68,02	31,98	—	1665	1464	1665	1462[1]
26	90,07	9,80	99,87	90,19	9,81	68,20	31,80	67,96	32,04	—	1666	—	—	—
27	88,77	9,88	98,65	90,00	10,00	67,47	32,53	67,50	32,50	—	1663	1461	—	1460[1]
28	89,65	9,92	99,57	90,04	9,96	67,40	32,60	67,08	32,92	—	1670	—	—	—
29	88,72	10,05	98,77	89,83	10,17	67,07	32,93	67,09	32,91	—	1665	1460	1665	1460[1]
30	88,82	10,20	99,02	89,66	10,34	66,70	33,30	66,68	33,32	—	1665	—	—	—
31	88,82	10,33	99,15	89,58	10,42	66,49	33,51	66,49	33,51	—	1665	—	—	—
32	88,77	10,36	99,13	89,55	10,45	66,60	33,40	66,46	33,54	—	1670	1465	1670	1465
33	87,94	10,66	98,68	89,19	10,81	65,57	34,43	65,56	34,44	—	1665	—	—	—
34	86,95	11,10	98,05	88,68	11,32	64,38	35,62	64,38	35,62	—	1660	1464	1662	1464
35	88,36	11,10	99,46	88,84	11,16	64,76	35,24	64,75	35,25	—	1663	1460	1663	1460[2]
36	86,45	11,73	98,28	88,07	11,93	63,00	37,00	63,01	36,99	—	1658	—	—	—
37	86,79	12,03	98,88	87,83	12,17	62,50	37,50	62,47	37,53	—	1672	—	—	—
38	86,79	12,30	99,09	87,59	12,41	61,41	38,59	61,96	38,04	—	1665	1460	1665	1460[1]
39	86,63	13,02	99,65	86,93	13,07	60,07	39,43	60,54	39,46	—	1660	1460	1660	1460

[1]) Vor Aufnahme der thermischen Kurven ausgeglüht.

[2]) Mit Elektrolytchrom erschmolzen.

bzw. Kohlenstoffgehalte der Legierungen so wiedergegeben, wie sie durch die chemische Analyse ermittelt wurden. Spalte c zeigt die Summe von Chrom und Kohlenstoff; Spalten d und e geben die Chrom- bzw. die Kohlenstoffgehalte in Gewichtsprozenten wieder unter Berücksichtigung der Verunreinigungen. Unter f sind die Atomprozente ohne Berücksichtigung der Verunreinigungen, unter g mit Berücksichtigung der Verunreinigungen aufgeführt. Spalte h zeigt die thermischen Effekte in Celsiusgraden der Erhitzungs- und Abkühlungskurve an. Die thermischen Effekte sind ferner in der Fig. 18 zusammengestellt. Die Werte des spezifischen Volumens sind in Diagramm 19 zu finden. Die Gefügebilder sind zum Teil in den Fig. 1—17 mitgeteilt.

C. Die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Legierungen.

I. Elektrolytchrom und Chrom-Kohlenstofflegierungen bis 8,5 % C.

A. J. Bradley[1]) und E. F. Ollard fanden bei ihren Untersuchungen über die Struktur von Chrom mittels Röntgenstrahlen, daß das untersuchte Elektrolytchrom ein Gemisch von zwei allotropen Modifikationen war. Neben einer kleinen Menge der normal kubischen Modifikation bestand die Hauptmenge aus einer bisher noch nicht beschriebenen Form. Die Atome sind in zwei hexagonalen Gittern angeordnet, fast hexagonal dicht gepackt. Das Achsenverhältnis $c : a$ beträgt 1,628 statt 1,633, das ideale Verhältnis für dichte Packung. Die Entfernung zwischen benachbarten Atomzentren beträgt nach ihrem Befunde 2,714 und 2,705 Å. Die Bedingungen, unter denen die beiden Modifikationen entstehen, werden noch untersucht.

Im Gleichgewicht müßte bei Raumtemperatur nur eine Modifikation bestehen. Um einen Anhalt zu gewinnen, ob hier der Fall der Enantiotropie oder der der Monotropie vorherrscht, wurden von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom thermische Kurven aufgenommen. Es tritt neben dem Schmelzpunktseffekt noch ein ganz schwacher Effekt in festem Zustande auf der Erhitzungskurve auf. Er liegt bei ungefähr 14,2 Millivolt, was unter Berücksichtigung der einzelnen Korrekturen einer Temperatur von 1466° C entspricht. Da jedoch auch in dem Elektrolytchrom mit der Wirkung geringer Verunreinigungen zu rechnen ist, kann damit eine Entscheidung

[1]) A. J. Bradley, Nature **117** (1926), 122.

über die Allotropie des Cr nicht herbeigeführt werden. Die Entscheidung der Frage, die für diese Untersuchungen noch nicht von großer Bedeutung wird, wurde späterer Bearbeitung überlassen.

Bei Legierung 1 (Fig. 1 und 2, S. 11) sieht man deutlich eine primäre Ausscheidung und eine sekundäre Ausscheidung von Eutektikum, bestehend aus diesem Mischkristall und einer C-reicheren Phase.

Legierung 3 und 4 (Fig. 2, S. 11) zeigen dasselbe Bild, nur mit mehr Eutektikum entsprechend dem höheren Kohlenstoffgehalt. Legierung 5, Fig. 3, S. 11, mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,47%, wie er annähernd der eutektischen Zusammensetzung nach Ruff und Foehr (4,5% C) entspricht, weist ein fast reines Eutektikum auf. Man sieht hier deutlich die lamellare Struktur des Eutektikums.

Bei 6,51% C sieht man bereits im ungeätzten Schliff, daß wir uns auf der anderen Seite des Eutektikums befinden. Neben primär, zum Teil in Nadelform, ausgeschiedenen Carbidkristallen erkennt man noch eine große Menge Eutektikum. In Legierung 8 (Fig. 4), 9, 11 (Fig. 5, S. 11) und 12 sieht man ebenfalls noch deutlich Eutektikum, also heterogenes Gefüge. In 12 mit einem Kohlenstoffgehalt von 8,09% ist nur noch wenig Eutektikum vorhanden. Wir befinden uns also bereits in der Nähe der primären Ausscheidung.

Daß dies der Fall ist, beweist auch Legierung 13 mit 8,32% Kohlenstoff (Fig. 6, S. 11). Eutektikum wurde hier nicht mehr gefunden.[1]) Charakteristisch für das Gefüge dieser und der anschließenden C-reichen Legierungen ist das Auftreten von dünnen Querstreifen in langgestreckten Kristalliten. Auch auf der Zeittemperaturkurve ist bei der eutektischen Temperatur ein Effekt nicht mehr festgestellt worden. Ebenso zeigt auch die Dichte bzw. das spezifische Volumen bei dieser Schmelze eine Abweichung vom geradlinigen Verlauf, ein Zeichen dafür, daß wir es hier mit einer Änderung der Konstitution zu tun haben (vgl. nächsten Abschnitt).

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die Fortführung der Arbeit hat ergeben, daß durch Glühen auch im Bereich von 6,9% C an Änderungen der Gefüge auftreten, so daß das hier bei gewöhnlicher Abkühlung mit Sicherheit erscheinende Eutektikum doch metastabil ist.

2. Chromlegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt über 8,3 bis 9,88 %.

Andere als die ebengenannte Chrom–Kohlenstofflegierung aus dem Bereiche von 8,3% C und darüber ließen im ungeätzten Schliff neben weißen Primärkristallen ungeätzt noch einen grauen Bestandteil mit weißen Einschlüssen erkennen. Diese Einlagerungen waren also schon ungeätzt deutlich heterogen und traten teils nadelförmig, teils netzförmig, teils in derber Anordnung auf. Es lag demnach die Vermutung nahe, daß es sich bei dem grauen Bestandteil um ein mechanisches Gemenge handle.

Aus diesem Gesichtspunkt heraus wurden, wie schon oben erwähnt wurde, mit den einzelnen Legierungen Ätzversuche ausgeführt. Die besten Resultate lieferte hierbei die anodische Ätzung mit einer 10%igen Ammonchloridlösung. Die grauen Partien zeigten nach dieser Ätzung deutlich eutektische Anordnung. Das Eutektikum, bestehend aus grauen und weißen Teilchen, war zum Teil fein, zum Teil sehr grob ausgebildet. Durch die Ätzung wurde der graue Bestandteil des Eutektikums vielfach ganz herausgelöst.

Nachdem in diesen Legierungen ein Eutektikum einwandfrei festgestellt war, tauchte die Frage auf: Ist dieses Eutektikum identisch mit dem Eutektikum, wie es in den Legierungen mit 1,32 bis 8,09% C vorliegt, vielleicht entstanden durch allzu rasche Abkühlung aus dem Schmelzfluß und demnach durch Nichteinstellen des betreffenden Gleichgewichtes, oder ist dieses Eutektikum ein anderes als in den Legierungen mit 1,3—8,09% C? Daß dieses Eutektikum identisch ist mit dem der Legierungen mit 1,3—8,09% C, legt schon die Beobachtung des Habitus Fig. 5, und 7, S. 11 und 13, der beiden Legierungen 10 und 14 mit einem Kohlenstoffgehalt von 7,81 bzw. 8,58 % nahe. Bei beiden Schmelzen sieht man Kristalle hexagonaler Form und Eutektikum von gleichem Habitus. Um diese Frage vollständig zu lösen, wurden oberhalb und unterhalb der eutektischen Temperatur Glühversuche ausgeführt. Durch diese Glühversuche sollte auch gleichzeitig festgestellt werden, bis zu welcher Kohlenstoffkonzentration die eutektische Horizontale reicht. Legierung 12 mit einem Kohlenstoffgehalt von 8,09 % zeigte vor und nach dem Ausglühen dasselbe Gefüge. Es ist immer noch Eutektikum vorhanden. Neue Versuche (vgl. Anm. vorige Seite) zeigten die Veränderlichkeit des Eutektikums im Bereich von 6,9 % C an, so daß die genaue Angabe des Existenzbereichs des Eutektikums im Gleichgewicht noch nicht möglich ist.

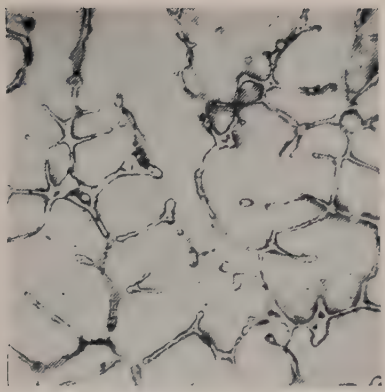

Fig. 1. 1,32 % C, Leg. 1. × 174.

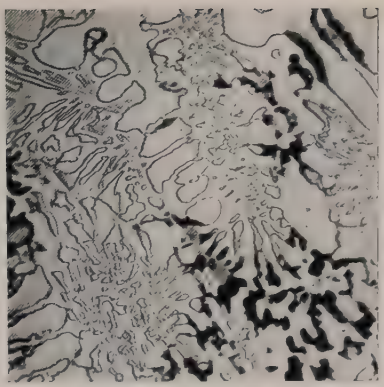

Fig. 2. 3,99 % C, Leg. 4. × 175.

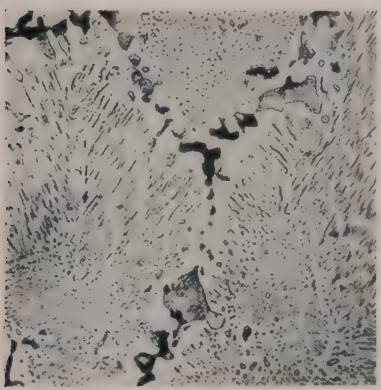

Fig. 3. 4,47 % C, Leg. 5. × 175.

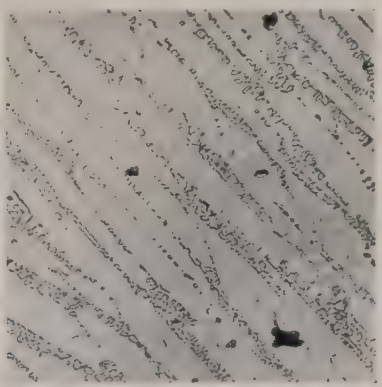

Fig. 4. 6,79 % C, Leg. 8. × 175.

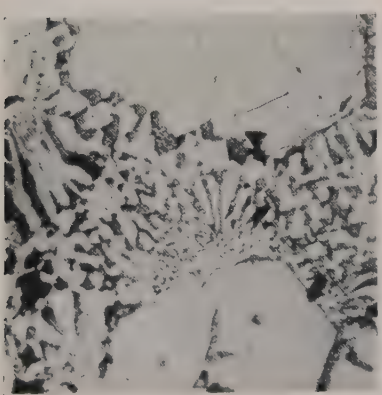

Fig. 5. 7,81 % C, Leg. 11. × 175.

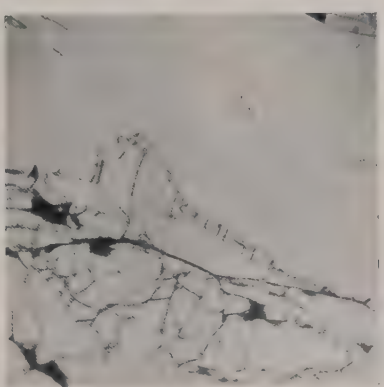

Fig. 6. 8,32 % C, Leg. 13. × 175.

Legierung 13, Fig. 6, S. 11, mit 8,32% Kohlenstoff weist, wie oben bemerkt, bereits nach der Erstarrung aus dem Schmelzfluß kein Eutektikum mehr auf, zunächst ein Zeichen dafür, daß wir uns bereits auf der anderen Seite der primären Ausscheidung befinden, ferner, daß bei dieser Legierung das Gleichgewicht sich scheinbar einstellen konnte. Ob es sich ganz eingestellt hat, soll erst später erörtert werden. In Fig. 12 sieht man, wie schon früher erwähnt, in der weißen Grundmasse langgestreckte, graue Kristalle, die Quer- und Längsrisse aufweisen. Es wird später noch zu untersuchen sein, ob diese Kristalle voneinander verschieden sind.

Legierung 14 mit 8,58% Kohlenstoff, Fig. 7, S. 13, läßt mit einer 10%igen Ammonchloridlösung anodisch geätzt noch deutlich Eutektikum erkennen. Dieselbe Schmelze, 3 Stunden lang bei ungefähr 1500° im Vakuum ausgeglüht, weist ein vollkommen anderes Gefüge auf (Fig. 8, S. 13). In der weißen Grundmasse sind graue, längliche Kristalle mit Querstreifung und peritektischer Anordnung eingebettet. In Fig. 9, S. 13, ist Legierung 15 nach 4stündigem Glühen bei ungefähr 1500° wiedergegeben. Von der grauen Kristallart mit Querstreifung ist hier nur wenig vorhanden. Das Gefüge ist fast homogen. In Legierung 16 mit fast demselben C-Gehalt ist nach dem Zusammenschmelzen noch Eutektikum, zum Teil schon die gestreifte Kristallart zu sehen. Bei 1500°, 3 Stunden lang geglüht, läßt diese Probe neben der weißen Grundmasse die mit Querrissen versehenen Bestandteile erkennen, die hier in größerer Menge vorhanden sind als in 15, obwohl es sich um fast dieselben Legierungen handelt. Es scheint so, als ob infolge Diffusionsmangels ein vollkommener Ausgleich nicht erfolgt wäre, vielleicht bedingt durch die ungenügende Glühdauer. Aus diesem Grunde wurde die Schmelze 18 mit 9,23% C 6 Stunden lang bei etwa 1500° geglüht. Nach dem Erschmelzen ist das Eutektikum sehr grob ausgebildet. Man erkennt deutlich die einzelnen Bestandteile desselben. Von dem gestreiften Bestandteil ist nach dem Ausglühen nur noch sehr wenig zu sehen, die Legierung ist fast homogen.

Das treffendste und beste Beispiel dafür, wie durch allzu große Abkühlungsgeschwindigkeit die Einstellung des Gleichgewichtes unterbleiben und damit eine vollkommene Änderung des Gefügeaufbaues eintreten kann, ist an Legierung 24 mit 9,68% C zu sehen. Der aus dem Schmelzfluß erstarrte Regulus, Fig. 10, S. 13, zeigt neben weißen Kristallen hexagonaler Form an vielen Stellen in der Haupt-

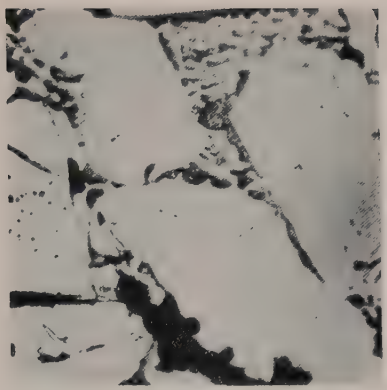

Fig. 7. 8,58 % C Leg. 14. × 175.

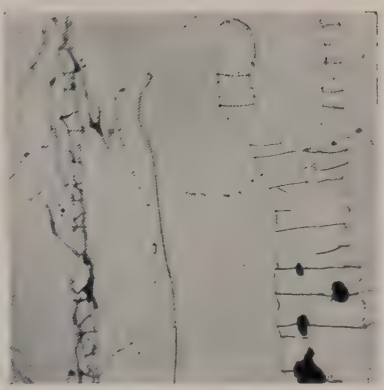

Fig. 8. 8,58 % C, Leg. 14. 3 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

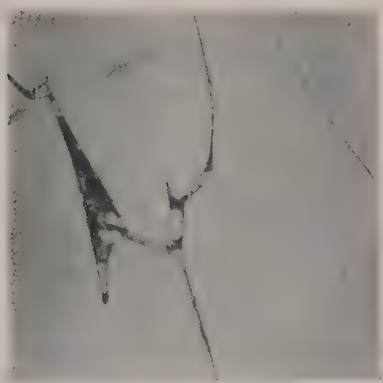

Fig. 9. 8,91 % C, Leg. 15. 4 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

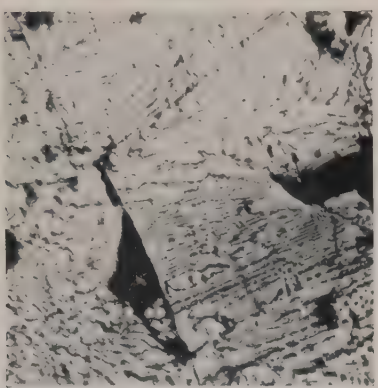

Fig. 10. 9,68 % C Leg. 24. × 175.

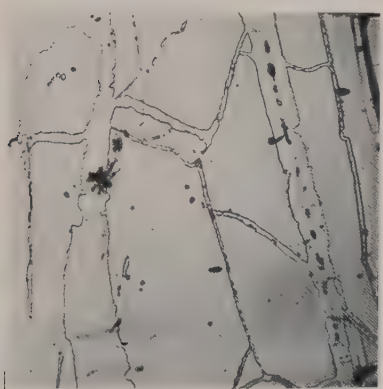

Fig. 11. 9,68 % C, Leg. 24. 3 Std. bei 1400° geglüht. × 175.

Fig. 12. 9,68 % C, Leg. 24. 3 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

sache nur Eutektikum, das schon durch seinen Habitus Identität mit dem der Legierungen mit 1,3—8,09% C zeigt. Nach 3stündigem Glühen bei etwa 1400°, also noch unterhalb der eutektischen Temperatur, hat sich das Gefüge vollkommen geändert. Neben weißen Kristallen sind graue zu sehen, die Quer- und Längsrisse aufweisen, Fig. 11. Nach einem weiteren Glühen bei etwa 1500° 3 Stunden lang, ist das Gefüge vollkommen homogen geworden, Fig. 12, S. 13.

Die meisten Schmelzen mit einem Kohlenstoffgehalt über 8,3% C zeigten auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve, soweit letztere noch aufgenommen werden konnte, ganz deutlich einen Effekt bei 1460° C, also bei einer Temperatur, die ganz in der Nähe der eutektischen liegt, und so lag denn die Annahme sehr nahe, daß dieser Effekt identisch ist mit dem eutektischen und nur durch irgendwelche Umstände eine Verzögerung erleidet. Zu dieser Vermutung war man um so mehr berechtigt, da in den meisten Legierungen noch vielfach Eutektikum vorhanden war. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, Schmelzen herzustellen, die vor Aufnahme der Zeittemperaturkurve erst ausgeglüht wurden, um nämlich ein eventuell vorhandenes Eutektikum zu beseitigen.

Schmelze 20, mit 9,38% C, die vor Aufnahme der thermischen Kurven erst 4 Stunden lang bei etwa 1500° ausgeglüht wurde, enthält kein Eutektikum und ist fast homogen. Auf der Zeittemperaturkurve zeigt sie deutlich einen Effekt bei 1466°. Schmelze 21, mit 9,43% C, hat wieder deutlich die grauen Partien mit den weißen Einschlüssen. Nach 6 Stunden langem Ausglühen zeigt die Legierung vollkommen homogenes Gefüge, Fig. 13. Schmelze 22, mit 9,47% C läßt noch viel Eutektikum erkennen und nach 3stündiger Glühbehandlung ist die Probe bis auf wenig graue Einschlüsse homogen. Es scheint die Glühdauer von 3 Stunden nicht ausreichend gewesen zu sein. Legierung 23 ist ebenso wie 20 vor Aufnahme der thermischen Kurven 4 Stunden lang bei etwa 1500° ausgeglüht worden. Sie ist bis auf sehr wenig graue Einschlüsse homogen und zeigt auf den Zeittemperaturkurven deutlich einen Effekt bei 1466°.

Schmelze 25 mit 9,74% C ist vor der Aufnahme der thermischen Kurven 4 Stunden lang bei etwa 1500° ausgeglüht worden. Auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve tritt bei 1464° C ganz deutlich ein Effekt auf, trotzdem im Schliffbild kein Eutektikum mehr

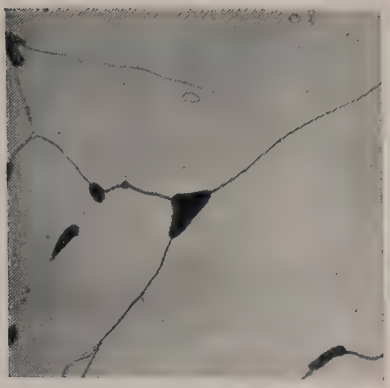

Fig. 13. 9,43 % C, Leg. 21. 6 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

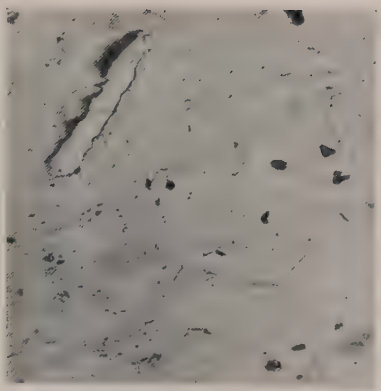

Fig. 14. 9,88 % C, Leg. 27. 4 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

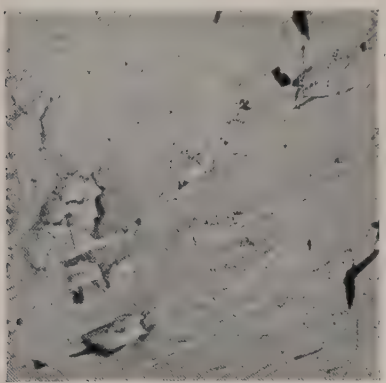

Fig. 15. 10,05 % C, Leg. 29. 4 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

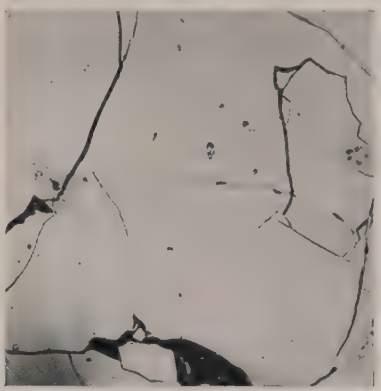

Fig. 16. 10,66 % C, Leg. 33. 6 Std. bei 1500° geglüht. × 175.

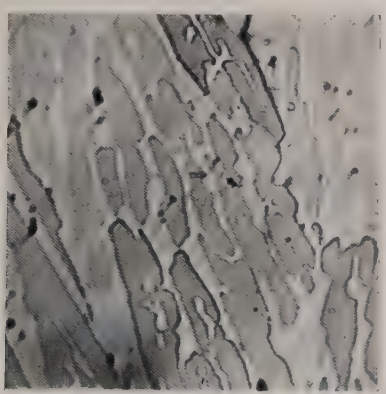

Fig. 17. 13,03 % C, Leg. 39. × 175.

zu sehen ist. Das Gefüge ist bis auf sehr wenig graue Einschlüsse homogen. Legierung 26 mit 9,8% C enthält nach Erstarrung aus dem Schmelzfluß nur noch wenig fein verteiltes Eutektikum. Bei etwa 1500°, 3 Stunden lang ausgeglüht, ist die Schmelze homogen geworden.

Aus diesen Feststellungen folgt, daß bei 1466° auch abgesehen von den beim Fehlen des Gleichgewichtes auftretenden Eutektikum eine Wärmetönung und also eine Umkristallisation eintritt. Über ihre Natur können die weiter unten aufgeführten Versuche Auskunft geben.

3. Chromlegierungen über 9,88 % Kohlenstoff.

Legierung 27, mit 9,88% C, Fig. 14, S. 15, weist nach 4stündigem Ausglühen bei 1500° vor Aufnahme der thermischen Kurven kein Eutektikum mehr auf. Neben weißen Kristallen tritt jetzt aber eine neue Kristallart im Gefügebild auf. Sie besitzt rötliche Farbe und hebt sich ganz deutlich hervor. Auf der Zeittemperaturkurve ist bei 1466° deutlich ein Effekt festzustellen. Demnach scheint also auch hier eine Umwandlung im festen Zustande zu erfolgen. Schmelze 28 läßt nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluß neben weißen Kristallen und sehr wenig rötlichen auch noch etwas Eutektikum erkennen. Nach dem Ausglühen ist das Eutektikum verschwunden und das Gefügebild weist nur 2 Kristallarten auf, eine weiße und eine rötliche. In der Legierung 29 (Fig. 15), mit 10,05% C, die vor der Aufnahme der thermischen Kurven 4 Stunden lang bei etwa 1500° geglüht wurde, sieht man neben weißen Kristallen deutlich rötliche. Legierung 30, mit 10,2% C, zeigte im ungeätzten Schliff weiße und rötliche Kristalle. In der geätzten Probe erscheint ein merkwürdiges Gefüge. Die roten Kristalle scheinen durch eine starke Ätzung aufgerauht worden zu sein. Nach 3stündigem Glühen bei etwa 1500° zeigt die Probe das gleiche Bild wie Schmelze 29. Legierung 31, mit 10,33% C, weist dasselbe Gefüge auf, wie die beiden vorhergehenden Schmelzen. Für Legierung 32, mit 10,36 % C, gilt das Gleiche wie für Legierung 30. Auch hier ist wahrscheinlich die rote Kristallart durch starke Ätzung aufgerauht worden.

Der ungeätzte Schliff der Schmelze 33 läßt wieder außer weißen und roten Kristallen die grauen Einlagerungen mit den weißen Einschlüssen erkennen. Nach 6stündigem Glühen bei etwa 1500°

ist der graue Bestandteil verschwunden und man sieht im Gefügebild nur 2 Kristallarten, eine rote (im Schliff heller) und eine weiße (Fig. 16, S. 15). An Chrom wurde für diese Schmelze Elektrolytchrom verwendet, was aus dem Grunde geschah, um festzustellen, ob der rötliche Bestandteil in diesen Legierungen auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist. Diese Annahme erwies sich jedoch als nicht zutreffend. In beiden Schliffen sind weiße und rötliche Kristalle zu sehen, von denen letztere mehr oder weniger deutlich hervortreten. Das Gefüge einer Legierung, die zwar denselben Kohlenstoffgehalt hat wie Schmelze 34, die aber nicht mit Elektrolytchrom, sondern mit Thermitchrom erschmolzen wurde, zeigt dasselbe Gefüge.

Legierung 36, mit 11,73% C, enthält wieder neben der rötlichen und weißen Kristallart noch etwas Eutektikum. Nach 3stündigem Glühen bei etwa 1500° C verschwindet das Eutektikum und es sind nur noch rötliche und weiße Kristalle vorhanden. Legierung 37, mit 12,03 % C und Legierung 38, Fig. 16, mit 12,3 % C, enthalten im Gefügebild nur rote und weiße Kristalle. Bei Schmelze 39, Fig. 17, S. 15, mit 13,03 % C, sieht man im Schliffbild in der Hauptsache nur primär ausgeschiedene rote Kristalle, die von einer weißen Kristallart umgeben sind. Die Schmelze zeigt ausgesprochen peritektisches Aussehen.

D. Zusammenstellung des Chrom–Kohlenstoffdiagramms.

Auf Grund der durch die thermische Analyse und Untersuchung des Kleingefüges erzielten Ergebnisse wurden für die Chrom–Kohlenstofflegierungen die folgenden 3 Zustandsschaubilder entworfen, die vorläufig gleichberechtigt die verschiedenen Möglichkeiten darstellen.

Der Chromschmelzpunkt mag wohl durch die thermische Analyse eindeutig festgelegt sein. Er liegt bei 1570°, C. Ruff und Foehr nehmen ihn bei 1550° an, und A. v. Vegesack ist der Ansicht, daß laut seiner Versuchsergebnisse der Schmelzpunkt von Chrom nicht unter 1700° liegt. Dem gegenüber muß gesagt werden, daß A. v. Vegesack bei seinen Versuchen kein reines Chrom benutzte, es enthielt 2,05% Verunreinigungen, während in vorliegender Arbeit für diesen Zweck Elektrolytchrom verwendet wurde. Bei diesen Versuchen konnte die Beobachtung gemacht werden, daß nach Erreichen einer Temperatur von etwas über 1560° und kurzem Verweilen bei dieser Temperatur in der erkalteten bröckligen Masse sich bereits kleine,

glänzende Metallkügelchen vorfanden, und daß bei einer Temperatur von ungefähr 1657° bereits alles flüssig war. Ferner konnte man auch die Wahrnehmung machen, daß Chrom bei seiner Schmelztemperatur sehr zähflüssig ist. Auf der Zeittemperaturkurve konnte beim Abkühlen aus dem Schmelzfluß bei 1570° deutlich ein Effekt festgestellt werden.

Obwohl die thermische Analyse eine schwache Andeutung für eine Chromumwandlung ergab (vgl. S. 8), wurde eine solche vorläufig nicht angenommen.

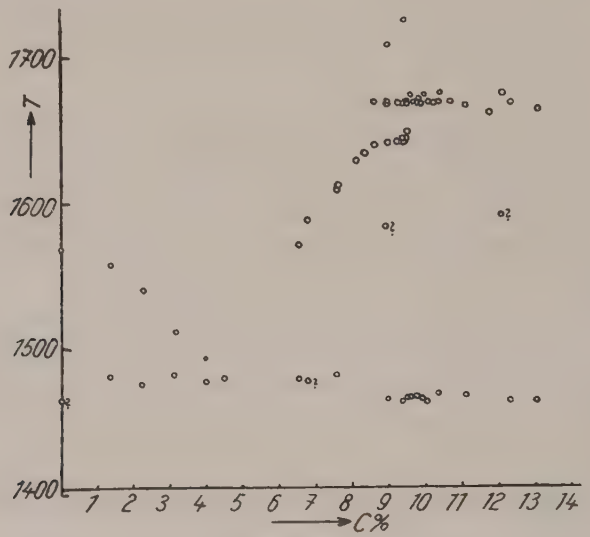

Fig. 18.
Daten der thermischen Analyse der Chrom–Kohlenstofflegierungen.

In dem Zweistoffsystem Cr–C tritt in den Legierungen das reine Chrom, wie es auch aus früheren Arbeiten, insbesondere von Ruff und Foehr hervorgeht, nicht frei auf. Die Sättigungsgrenze des Mischkristalles ist nicht ermittelt worden, sondern in Anlehnung an das Diagramm von Ruff und Foehr mit 0,8% C eingesetzt. Dies kann auch stimmen, denn betrachtet man die Schmelze 1, Fig. 1, mit 1,32% C, so sieht man sehr wenig Eutektikum. Es scheint also die Grenze des Mischkristallgebietes gerade überschritten worden zu sein.

Aus der Lage der einzelnen thermischen Effekte folgt nun, daß in dem Intervall bis etwa 8,3% C die Gleichgewichte der Schmelzen mit dem Mischkristall und einer anderen noch näher zu beschrei-

benden C-reicheren Kristallart dem Schema des Eutektikums entsprechen, wie es auch die mikroskopischen Beobachtungen bestätigen.

Die genaue Lage des Punktes *B* durch Beobachtung der eutektischen Haltezeiten zu bestimmen, schlug fehl, doch kann man bei Betrachtung des Gefüges der Legierung 5, Fig. 3, mit 4,47% C, die fast nur aus Eutektikum besteht, sagen, daß die eutektische Zusammensetzung mit 4,5% C stimmen kann. Die eutektische Temperatur wurde zu 1480° C ermittelt. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, verschwindet bei gewöhnlicher Abkühlung, nicht aber im Gleichgewichtsfalle, bei 8,32% C das Eutektikum[1]). Es ergibt sich daraus die Möglichkeit, eine Formel für die zweite, im Eutektikum vorhandene Kristallart zu suchen. Die nächste einfache multiple Proportion ist Cr_5C_2 mit 8,45% C, die auch wahrscheinlich für die zweite Kristallart in Frage kommt. Diese Annahme findet auch eine weitere Stütze in der Tatsache, daß gerade bei dieser Konzentration die Kurve der Dichten einen Knick erfährt.

In den Legierungen über 8,3% C ist das Auftreten des Eutektikums, dessen Unbeständigkeit in diesem Gebiet bereits durch die Glühversuche dargetan worden ist, im Falle des Zustandsschaubildes 1 und 2 (Fig. 20 und 21), also des nicht verdeckten Maximums, folgendermaßen zu erklären:

Verläuft die Abkühlung der Legierung so, daß die Erstarrung rascher fortschreitet, als der Konzentrationsausgleich der Kristalle, so besteht in keinem Augenblick während der Erstarrung Gleichgewicht zwischen Kristallen und Schmelze, und der Vorgang verläuft nicht unter den im Diagramm vorausgesetzten Bedingungen. Infolge einer zu geringen Diffusionsgeschwindigkeit erfolgt der Konzentrationsausgleich zwischen den zuerst abgeschiedenen Kristallen sehr langsam. Die Kristalle werden kohlenstoffreicher und die Schmelze chromreicher sein, als das Diagramm verlangt. Die Erstarrung der Schmelze verläuft dann in diesem Falle nicht auf einer im Diagramm vorgeschriebenen Kurve, sondern auf einer ganz anderen, die auf dem Kurvenast *D B* endigt, und schließlich findet die Erstarrung der Schmelze im eutektischen Punkte *B* ihr Ende.

---

[1]) Bei geeigneter Glühung kann, wie neuere Versuche es ergeben haben, mindestens in dem Bereiche von 6,9% C an das Eutektikum verschwinden, so daß in diesem Intervall das nach Fig. 18 zu zeichnende Diagramm nur metastabil ist, auch wenn sich das Gefüge mit großer Sicherheit bei gewöhnlicher Abkühlung einstellt.

Im Falle des Zustandsschaubildes 3 (Fig. 22) ist das Auftreten des Eutektikums so zu erklären, daß der Umsatz bei der Horizontalen *D I*

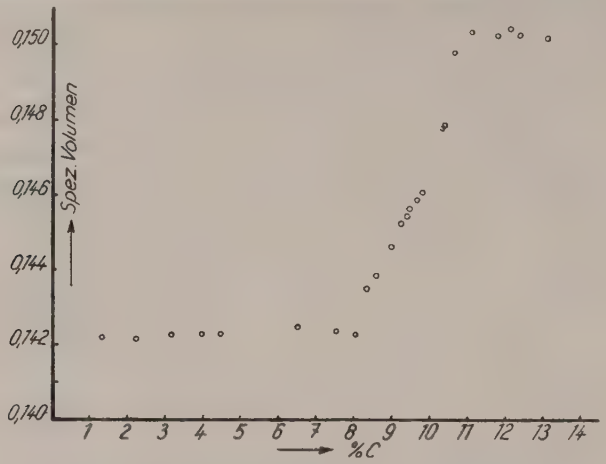

Fig. 19. Das spez. Volumen von Cr–C-Legierungen (von 6,9 bis mindestens 8,3% C metastabil)

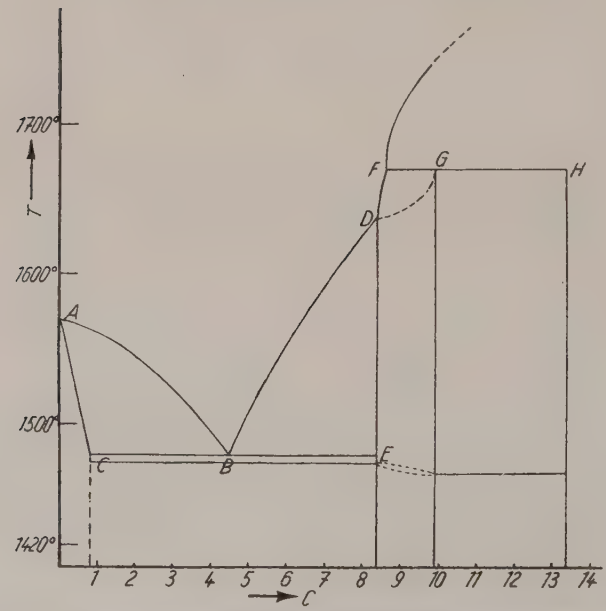

Fig. 20. Zustandsschaubild 1 der Chrom-Kohlenstofflegierungen (von 6,9 bis mindestens 8,3% C metastabil).

nicht vollständig erfolgt und die Erstarrung der Restschmelze sich entlang des Kurvenastes *D B* fortsetzt. Nach den Ergebnissen der

thermischen Analyse der ausgeglühten Legierungen im Bereiche von 8,3—13,33% C muß die Mischkristallreihe eine Umwandlung im

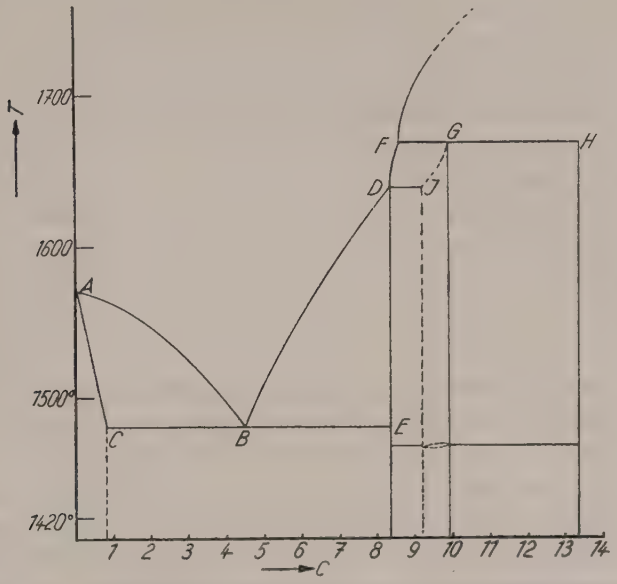

Fig. 21. Zustandsschaubild 2 der Chrom-Kohlenstofflegierungen (von 6,9 bis mindestens 8,3% C metastabil).

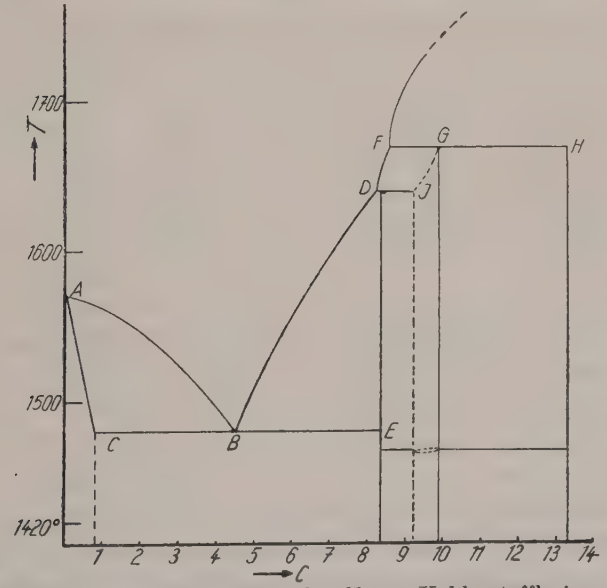

Fig. 22. Zustandsschaubild 3 der Chrom-Kohlenstofflegierungen (von 6,9 bis mindestens 8,3% C metastabil).

festen Zustande erfahren, wie dies auch in allen Diagrammentwürfen eingetragen ist.

Die Entscheidung darüber, ob die Mischkristallreihe in der Richtung der C-ärmeren Konzentrationen bis Cr_5C_2 reicht oder nicht, hängt davon ab, ob man die in den Schliffbildern 6 und 8 der Legierungen 13 und 14 auftretenden Gefügebestandteile mit den Querrissen als eine besondere Kristallart anzusehen hat, und ob es nicht möglich ist, durch noch längeres Glühen diese Gefügebestandteile wie in den C-reicheren Legierungen zum völligen Verschwinden zu bringen. Zweifellos ist es auch möglich, daß die die länglichen Kristalle durchsetzenden Querrisse an sich nicht typisch für den Habitus einer von der übrigen Kristallmasse abweichenden Kristallart sind. Die Querrisse der mit der übrigen Kristallmasse identischen Kristallite können durch mechanische Beanspruchung infolge bei der Abkühlung der Kristallite entstehenden Wärmespannungen bedingt sein. Diese Frage ist noch nicht völlig eindeutig zu klären, da die Genauigkeit der bis jetzt ausgeführten thermischen Untersuchungen noch nicht ausreicht, und auch die Volumenisothermen wegen der unzuverlässigen Werte infolge der großen Porosität dieser Legierungen nichts aussagt.

E. Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeiten.

Über das binäre System Chrom–Kohlenstoff sind bis heute nur wenige, zum Teil widersprechende Angaben vorhanden. Es kommen hier besonders die Arbeiten von Ruff und Foehr, von A. v. Vegesack und neuerdings auch die von Westgren und Phragmén in Frage. Das Zustandsschaubild nach Ruff und Foehr ist eigentlich das einzige, das wir bis heute besitzen, auch wenn die einzelnen Gleichgewichtstemperaturen von beiden Verfassern zum Teil willkürlich angenommen wurden.

Im großen und ganzen stimmt aber das vorliegende eigene Zustandsschaubild, das auf Grund der durch die thermische Analyse und mikroskopischen Untersuchung erzielten Ergebnisse entworfen worden ist, sehr gut mit dem Diagramm von Ruff und Foehr überein.

Was die Existenz des Carbides Cr_4C_2 betrifft, das Ruff und Foehr auf Grund von analytischen Daten und scheinbar auch metallographischen Beobachtungen vermuten, nicht aber als sicher hinstellen, so ist zu sagen, daß nach eigenen Untersuchungen ein solches Carbid als singuläre Kristallart wahrscheinlich nicht existiert.

Schmelze 31, mit 10,33% C, also mit einer Zusammensetzung, die ganz der des Carbides Cr_4C_2 (10,34% C) entspricht, zeigt deutlich heterogenes Gefüge, nämlich zwei Kristallarten, eine rote und eine weiße. Außerdem müßte auch, wenn ein solches Carbid tatsächlich besteht, seine Menge von 0—100% zunehmen, was aber auch nicht der Fall ist. Ebenso ist es aber auch unwahrscheinlich, daß das Carbid Cr_4C_2 nicht als singuläre Kristallart, sondern als gesättigter Mischkristall, dessen Zusammensetzung multiplen Proportionen entspricht, vorliegt. Denn bereits bei Legierung 27 mit 9,88% C tritt die rote Kristallart frei auf, und erscheint als solche auch in Legierung 31 mit 10,33% C auch nach dem Ausglühen der Probe.

Eine Bestätigung dafür, daß wir es bei den Legierungen über 8,5% C mit einem Mischkristall zu tun haben, zeigen auch die von Ruff und Foehr erhaltenen Daten der chemischen Analyse. Bei der Isolierung des Carbides Cr_3C_2 in diesen Legierungen ergab ihr Filtrat dieser mit konzentrierter Salzsäure behandelten Schmelzen wechselnde Zusammensetzung an Chrom und Kohlenstoff. Der Kohlenstoff des Filtrates schwankte in den Grenzen von 8,5 bis etwa 10%. Das läßt darauf schließen, daß der wechselnde Chrom- und Kohlenstoffgehalt des Filtrates einem Mischkristall verschiedener Zusammensetzung entspricht.

Bezüglich des Carbides Cr_3C_2 ist zu sagen, daß die eigenen Versuche sich mit denen von Ruff und Foehr decken. Die in den Schmelzen mit über 9,9% C frei auftretende Kristallart, der die Formel Cr_3C_2 zugesprochen werden kann, nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt an Menge ständig zu und füllt bei Legierung 39 Fig. 17, mit 13,03% C fast das ganze Gesichtsfeld aus. Auch das zu 0,150 bestimmte spezifische Volumen stimmt mit dem theoretischen fast genau überein.

Die Existenz des Carbides Cr_4C, das Moissan, Murakami und Westgren bei ihren Untersuchungen gefunden haben wollen, verneinen Ruff und Foehr. Als Beweis führen sie eine Legierung mit 5,4% C an, die ein deutlich heterogenes Gefüge hat, bestehend aus der Primärausscheidung des Carbides Cr_5C_2 und Eutektikum aus einem Mischkristall und diesem Carbid. Das stimmt auch mit den eigenen Versuchen überein. Legierung 6 mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,51% C weist deutlich heterogenes Gefüge auf. Diese Frage kann jedoch wegen neuerer Ergebnisse noch nicht abschließend behandelt werden (vgl. Anmerkung S. 19).

A. v. Vegesack will bei seinen Arbeiten auf dieselben Ergebnisse von Ruff gestoßen sein. Er bestätigt zunächst im wesentlichen das Diagramm, ergänzt es jedoch hinsichtlich des Chromschmelzpunktes (etwas über 1700°) und des Schmelzpunktes des Eutektikums (1543 °).

Zu den von A. v. Vegesack ermittelten Zahlen ist zunächst zu sagen, daß sie zu einem Vergleich mit vorliegender Arbeit überhaupt nicht herangezogen werden können. Denn A. v. Vegesack hat das binäre System Chrom–Kohlenstoff einer genauen Untersuchung gar nicht unterzogen, sondern lediglich bei seiner Untersuchung des binären Systems Fe–Cr und des ternären Systems Fe–Cr–C zwei Schmelzen herausgegriffen, die einen geringen Fe-Gehalt hatten, und er will an diesen beiden Schmelzen den Chromschmelzpunkt und den des Eutektikums ermittelt haben.

Was die Arbeit von Westgren und Phragmén anbetrifft, so besteht ihr großer Nachteil darin, daß der Kohlenstoffgehalt der Chromlegierungen unter Berücksichtigung von 2% Verunreinigungen als Rest bestimmt worden ist.

Die beiden schwedischen Forscher geben an, daß es ihnen gelungen wäre, aus den Lunkern Einzelkristalle der verschiedenen Carbide zu erhalten. Nach Angaben von Ruff und nach eigenen Erfahrungen ist dieses Verfahren wahrscheinlich, bürgt aber keineswegs für Exaktheit, da vielfach auch noch Mutterlauge an den Kristallen haftet.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Einwände muß man zugeben, daß an Hand der durch Röntgenanalyse aufgenommenen Photogramme zwischen 17 und 22 Atomprozenten Kohlenstoff eine Phase bestehen muß, die von Westgren und Phragmén für das Carbid Cr_4C mit 20 Atomprozenten Kohlenstoff (Gewichtsprozente 5,45) angesprochen wird. Ferner erkennt man aus dem Pulverphotogramm, daß sich bei etwa 30 Atomprozenten Kohlenstoff eine singuläre Kristallart befinden muß, die von den beiden Forschern als Cr_7C_3 (9,0% C) hingestellt wird. Sie suchen ferner durch Dichtemessungen und Überlegungen betreffs der Atomzahl im Elementarprisma obige Formel zu bestätigen und die Existenz des Carbides Cr_5C_2 nach Ruff und Foehr abzustreiten.

Das von ihnen röntgenographisch aufgefundene dritte Carbid Cr_3C_2 deckt sich mit dem von Moissan und Ruff nachgewiesenen. Es ist zu bedauern, daß Westgren und Phragmén nicht die genauen Konzentrationen der von ihnen aufgestellten Carbide er-

schmolzen und die Legierungen quantitativ und röntgenographisch exakt analysiert haben. Durch Abweichungen von den betreffenden Zusammensetzungen ergäbe sich dann in dem Röntgenphotogramm, ob ihre Carbide die richtigen wären.

Aus ihren Photogrammen ersehen Westgren und Phragmén daß innerhalb des Gebietes von 15—25 Atomprozenten Kohlenstoff drei Phasen koexistieren, und bei ihren mikroskopischen Beobachtungen stellen sie fest, daß in diesem Gebiet kein Eutektikum mehr auftritt und daß die Chromlegierungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,5—8% zur Bildung peritektischer Gebilde erstarren. Sie führen eine Legierung mit 4,7% C und eine mit 6% C an, in denen sie kein Eutektikum mehr vorfinden, sondern ein Peritektikum mit drei Phasen. Das Vorhandensein dreier Phasen nebeneinander bei Raumtemperatur kann nur so zu erklären sein, daß in diesen Legierungen das Gleichgewicht sich nicht eingestellt hat, wie es im Falle eines Peritektikums, das auch die beiden Forscher durch ihre mikroskopischen Beobachtungen in diesen Legierungen festgestellt haben, sehr leicht möglich ist.

Eine Entgegnung darauf, daß nach Westgren und Phragmén, in den Legierungen mit 15—25 Atomprozenten Kohlenstoff kein Eutektikum mehr auftritt, und daß diese Legierungen nach dem Erstarren peritektisches Gefüge zeigen, bieten die eigenen Schmelzen mit 4,5—8,3% C, in denen noch deutlich Eutektikum zu erkennen ist. Diese große Abweichung der Ergebnisse Westgrens und Phragméns von den eigenen scheint eben eine Folge der ungenauen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes beider Forscher zu sein. Wie schon auf S. 19 erwähnt wurde, kann diese Frage auf Grund neuerer Versuche noch nicht abschließend behandelt werden.

Zusammenfassung.

1. Für das binäre System Chrom–Kohlenstoff werden bis 13,33% Kohlenstoff auf Grund thermischer Untersuchung, Gefügebeobachtung und Dichtemessungen die einzelnen Möglichkeiten der Gleichgewichtsverhältnisse an Hand dreier Zustandsschaubilder näher erörtert[1]).

2. In Übereinstimmung mit Ruff und Foehr ist das von Moissan beschriebene, von Westgren und Phragmén auf röntgenographischem Wege gefundene Carbid Cr_4C (5,45% C) nicht festgestellt worden.

[1]) Anmerkung: In diesen Diagrammen sind die Kurven im Bereich von 6,9 bis mindestens 8,3% C Kurven metastabiler Gleichgewichte.

3. In dem Intervall von 8,32—9,9% C bilden nach Fall 1 des Zustandsschaubildes Chrom und Kohlenstoff eine lückenlose Mischkristallreihe, nach Fall 2 und 3 eine Reihe von Mischkristallen mit einer Mischungslücke von 8,32—9,2% C. Die Mischkristalle erfahren eine Umwandlung.

4. Das Carbid Cr_4C_2 mit 10,34% C existiert wahrscheinlich nicht.

5. Bezüglich definierter Carbide ist die Annahme von Cr_3C_2 und vorläufig diejenige von Cr_5C_2 mit den Resultaten nicht in Widerspruch.

Lebenslauf.

Geboren am 16. Februar 1901 zu Beuthen O/S. als Sohn des verstorbenen Hausbesitzers Paul Kraiczek, ging ich nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in das Hindenburggymnasium zu Beuthen O/S. über. Im Frühjahr 1922 legte ich daselbst meine Reifeprüfung ab und bezog nach $^1/_2$jähriger praktischer Tätigkeit im Oktober desselben Jahres die Technische Hochschule zu Breslau, um mich dem Studium der Eisenhüttenkunde zu widmen. Nach erfolgreich bestandenem Diplomhauptexamen im Frühjahr 1927 begann ich meine Doktorarbeit über das Thema:

„Über das Zweistoffsystem Chrom–Kohlenstoff“

und bin seit dieser Zeit damit beschäftigt.